

Bibliographic Information

Polyamide-phenolic novolak compositions for moldings. Heinz, Hans Detlef; El-Sayed, Aziz; Doering, Joachim; Dhein, Rolf. (Bayer A.-G., Germany). Eur. Pat. Appl. (1992), 24 pp. CODEN: EPXXDW EP 473032 A1 19920304 Designated States R: DE, FR, GB, IT. Patent written in German. Application: EP 91-113810 19910817. Priority: DE 90-4027402 19900830. CAN 116:215705 AN 1992:215705 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

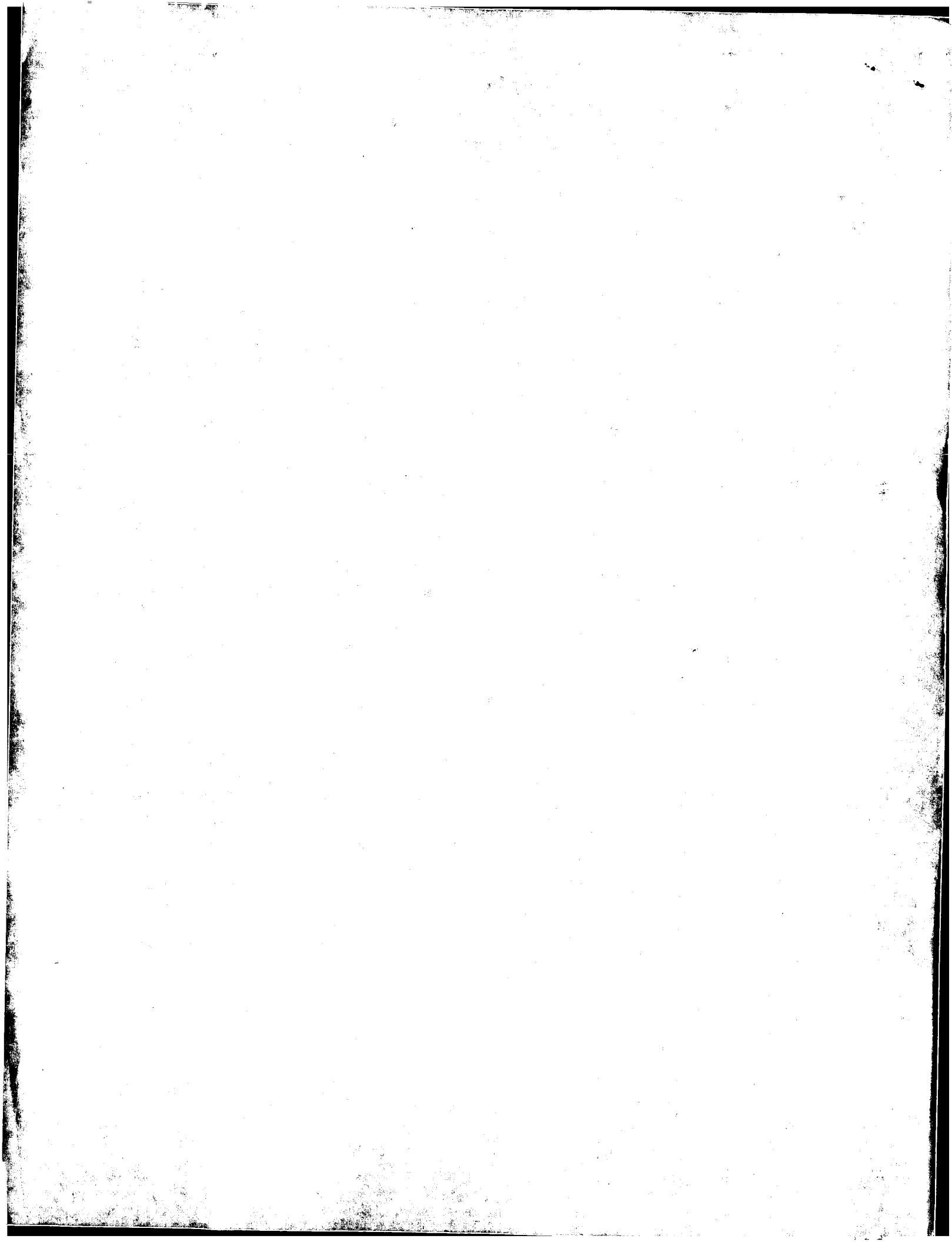
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
EP 473032	A1	19920304	EP 1991-113810	19910817
	R: DE, FR, GB, IT			
DE 4027402	A1	19920305	DE 1990-4027402	19900830

Priority Application

DE 1990-4027402	19900830
-----------------	----------

Abstract

Moldings having good strength, stiffness, and weather resistance are prepd. from polyamides contg. novolaks (glass temp. $\geq 50^\circ$) prepd. from HCHO and RC₆H₄OH (R = H, C₁₋₅ alkyl, Ph). A blend of 93 g nylon 66 contg. 32% glass fibers and 7 parts PhOH-HCHO novolak (glass temp. 61°) had tensile strength 181 MPa, elongation 3%, flexural modulus 8.7 GPa, and Izod impact strength 36 and 32 kJ/m² at +23 and -30°, resp., vs. 161, 5, 7.6, 56, and 44, resp., without the novolak.



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 473 032 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91113810.5**

(51) Int. Cl.⁵: **C08L 77/00, //(C08L77/00, 61:06)**

(22) Anmeldetag: **17.08.91**

(30) Priorität: **30.08.90 DE 4027402**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.03.92 Patentblatt 92/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Heinz, Hans-Detlef, Dr.**
Breslauer Strasse 31
W-4150 Krefeld(DE)

Erfinder: **El-Sayed, Aziz, Dr.**
Saarlautener Strasse 39
W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Döring, Joachim, Dr., c/o Bayer**
Japan Ltd.

108 Takanawa 4-Chome, Minatoku
Toyko 108(JP)

Erfinder: **Dhein, Rolf, Dr.**
Deswatinesstrasse 30
W-4150 Krefeld(DE)

(54) **Verwendung spezieller Novolake in Polyamiden.**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung spezieller Phenol-Formaldehyd-Novolake, deren Glasktemperaturen eine Mindesthöhe aufweisen muß, zur Herstellung von Polyamidformmassen mit erhöhter Steifigkeit und Festigkeit nach Konditionierung und erhöhter Alterungsbeständigkeit.

EP 0 473 032 A1

Die Erfindung betrifft die Verwendung spezieller Phenol-Formaldehyd-Novolake, deren Glaskemperaturen eine Mindesthöhe aufweisen muß, zur Herstellung von Polyamidformmassen mit erhöhter Steifigkeit und Festigkeit nach Konditionierung und erhöhter Alterungsbeständigkeit.

Polyamide sind eine seit vielen Jahren für eine Vielzahl praktischer Anwendungen bewährte Klasse von Polymeren, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden können, die aus sehr unterschiedlichen polyamidbildenden Bausteinen synthetisiert werden können und die im speziellen Anwendungsfall, allein oder auch in Kombination mit Verarbeitungshilfsmitteln, polymeren Legierungspartnern oder auch mineralischen Verstärkungsmaterialien (wie z.B. Füllstoffe oder Glasfasern), zu Werkstoffen mit speziell eingestellten Eigenschaftskombinationen ausgerüstet werden können. So werden Polyamide in großen Mengen zur Herstellung von Fasern, Kunststoff-Formteilen und Folien, aber auch z.B. als Schmelzkleber und Hilfsmittel in einer Vielzahl von Anwendungen technisch verwendet.

Ein Nachteil der Polyamide als Werkstoffklasse liegt in ihrer hohen Wasseraufnahme, bedingt durch die Polarität und Hydrophilie der Amidgruppen. Das als Weichmacher wirkende Wasser erhöht zwar die Duktilität des Materials, jedoch sinken Steifigkeit und Festigkeit stark ab. Die hohe Wasseraufnahme ist daher ein limitierender Faktor für die weitere Verbreitung von Polyamiden.

Methoden, die Wasseraufnahme von Polyamiden signifikant zu verringern, wobei auch andere Eigenschaften wie Fließfähigkeit, Oberflächengüte und UV-Stabilität verbessert sein können, sind beispielsweise in den eigenen Patentanmeldungen DOS 3 248 329, EP O 240 887, DOS 3 612 150, DOS 3 610 595, US 3 207 620 und US 4 745 146 beschrieben. Dabei werden Mono- oder Bisphenole als Additive den Polyamiden zugesetzt. Die resultierenden Formmassen weisen sehr gute Eigenschaften auf und sind vorteilhafterweise z.B. für Anwendungen, die eine erhöhte Dimensionsstabilität erfordern, einsetzbar.

Es wäre allerdings wünschenswert, die Eigenschaft dieser Formmassen noch weiter zu verbessern.

Phenolhaltige Polyamide sind auch noch beispielsweise in UDSSR 687 088 sowie bei V.N. Stepanov, A.A. Speranskii, L.S. Gerasimova, G.V. Khutareva, Khim. Volokna 1978 (6), 51; V.N. Stepanov, A.V. Dolgov, A.A. Speranskii, Khim. Volokna 1977 (4), 31; V.N. Stepanov, V.F. Lednik, A.I. Lubnina, A.A. Speranskii, Khim. Volokna 1975 (4), 32; S.I. Shkusenko, V.M. Kharitonov, B.A. Khar'Kov, et al., Khim. Volokna 1983 (5), 25 beschrieben. Viele der in den genannten Patentanmeldungen bzw. Artikeln beschriebenen Verbindungen fanden später noch einmal in JA 60/051 744, 60/051 745, JA 51-30 958 und WO 88/06169, sowie US 4 849 474, Erwähnung.

In keiner der genannten Publikationen wird jedoch erwähnt, daß der Steifigkeitsabfall bei Verwendung spezieller Polyphenole bei der Konditionierung von Polyamid-Spritzgußmassen verringert bzw. verhindert werden kann. Dazu kommt, daß eigene Versuche ergaben, daß die im Stand der Technik vorgeschlagenen Maßnahmen zur Reduktion der Wasseraufnahme häufig mit einer Verringerung der Thermooxidationsbeständigkeit einhergeht.

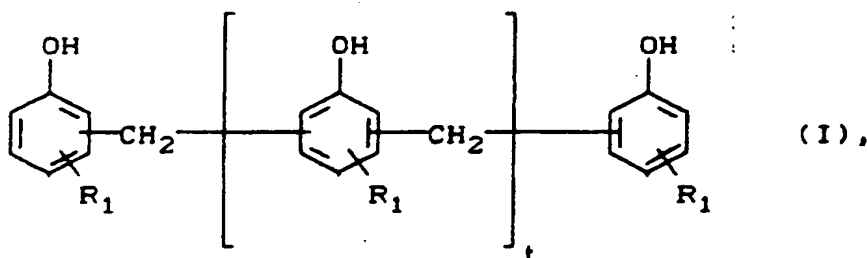
Es wäre daher wünschenswert, durch Verwendung eines Stoffes den Steifigkeits- / Festigkeitsabfall bei der Konditionierung von Polyamiden signifikant zu verringern, ohne die Thermooxidationsbeständigkeit zu vermindern.

Überraschend wurde nun gefunden, daß durch Verwendung thermoplastischer Phenol-Formaldehydharze bestimmter enger Strukturmerkmale und bestimmter Bedingungen bezüglich ihrer Glaskemperatur als Additive für Polyamide es gelingt, Polyamidformmassen mit wesentlich verringertem Steifigkeitsverlust bei Konditionierung bei gleichzeitig erhöhter Thermooxidationsbeständigkeit herzustellen.

Die überraschende und unerwartete Erkenntnis, welche der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, war, daß der Steifigkeits- / Festigkeitsabfall bei Konditionierung dann weitgehend vermieden werden kann, wenn man als phenolische Verbindung Novolake einzeln zusetzt, deren Glaskemperaturen (beispielsweise bestimmt durch DSC) in etwa mit der der Polyamide im trockenen Zustand übereinstimmen oder höher als diese sind. Die Glaskemperaturen aliphatischer Polyamide wie PA 6 und PA 66 liegen typischerweise im Bereich von 45 bis 60 °C (s. beispielsweise Brandrup, Immergut; Polymer Handbook).

Weiterhin war die überraschende und unerwartete Erkenntnis, daß durch diese Maßnahme gleichzeitig die Thermooxidationsbeständigkeit der Polyamide verbessert wird, d.h., die Nachteile des Standes der Technik werden überwunden.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung thermoplastischer Phenol-Formaldehydharze (Novolake) der Struktur (I)



wobei

R_1 Wasserstoff oder C_1 - 5 -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder CH_3 , ganz besonders bevorzugt Wasserstoff,

($R_1 \neq H$ ist vorzugsweise in der para- und/oder ortho-Stellung zur Phenolgruppe)

t eine ganze Zahl von (im Schnitt) mindestens 2 bis ca. 15

bedeuten, wobei die Glasstemperatur der Novolake (I) nicht kleiner als ca. $50^\circ C$ sein soll, zur Herstellung von Polyamidformmassen mit erhöhter Steifigkeit und/oder Festigkeit nach Konditionierung und erhöhter Beständigkeit gegen Thermoxydation, wobei der Biege-E-Modul bei Einsatz von 10 Gew.-% Novolak (I) bei einer Konditionierung nach ISO 1110 einen um mindestens 10 % erhöhten Wert gegenüber einem novolakfreien Polyamid aufweisen soll.

Als Polyamide sind beispielsweise und bevorzugt geeignet:

PA6, 66, 610, 69, 11, 12, 1212 und 6/66-Copolyamide. Besonders bevorzugt sind PA 6, 66, ihre Mischungen sowie deren Copolyamide auf Basis PA 6 bzw. 66. Diese Polyamide sind bekannt.

Die zur Herstellung der Novolake (I) verwendbaren Phenole sind beispielsweise und bevorzugt: Phenol, o-, m- und p-Kresol sowie p-Phenylphenol. Als Aldehyd wird Formaldehyd eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Phenol und Formaldehyd als Ausgangskomponenten.

Erfindungsgemäß werden Novolake, d.h., thermoplastische, nicht selbsthärtende Phenol-Formaldehydharze, eingesetzt. Ihre Glasstemperatur (bestimmt durch DSC) muß erfindungsgemäß mindestens ca. $50^\circ C$ betragen. Die Glasstemperatur von PA 6 liegt z.B. typischerweise je nach Feuchtegehalt, im Bereich von 45 bis $60^\circ C$. Bevorzugt beträgt die Glasstemperatur der Novolake (I) mindestens $55^\circ C$, insbesondere mindestens $60^\circ C$. Die Herstellung entsprechender Novolake aus Phenolen und Formaldehyd ist bekannt (s. z.B. Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, Vol. 11, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York 1988).

Die Glasstemperatur der Novolake wird bevorzugt durch DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt.

Phenol/Formaldehyd-Harze vom Resoltyp sind nicht einsetzbar.

Die erfindungsgemäße Verwendung kann auch in Kombination mit Zusatzstoffen geschehen, beispielsweise anorganischen Füll- bzw. Verstärkungsstoffen [bevorzugt sind faserige (Glas-, Kohlenstoffasern) Verstärkungsstoffe und mineralische Füllstoffe (beispielsweise Talkum, Glimmer, Kaolin, Wollastonit, Quarz, Dolomit, u.a.m.)], UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmente, Farbstoffe, Nukleierungsmittel, Kristallisationsbeschleuniger- bzw.

Verzögerer, Fließhilfsmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel (mit Ausnahme von Phosphorylnitrid bzw. seinen Vorstufen und Alkali- bzw. Ammoniumphosphaten) sowie (vernetzte), insbesondere gepfropfte (core/shell)-Kautschuke bzw. kautschukartige Polymere (Schlagzähmodifikatoren), bevorzugt auf Polydien-, Polyacrylat- und Polyolefinbasis [letztere beispielsweise auf Basis EP(D)M und Ethylen-Acrylester-Acrylsäure (Maleinsäureanhydrid)-Terpolymeren].

Die Kautschuke können auch als Kern/Mantel-Kautschuke vorliegen.

Die kautschukartigen Polymeren (Schlagzähmodifikate) sollten, wenn nötig, gegebenenfalls zumindest teilweise, chemisch so modifiziert sein, daß eine partielle Ankopplung der beiden Phasen erfolgen kann. Möglichkeiten hierzu sind im Stand der Technik beschrieben und grundsätzlich bekannt (z.B. Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppen oder Carbonsäure-(t-alkyl)ester oder Aminogruppen oder auch Epoxidgruppen in die Kautschuke, vorzugsweise in den Mantel (shell) aus gepfropften Monomeren, eingebaut).

Die Erhöhung der Steifigkeit nach Konditionierung gegenüber dem Stand der Technik ist abhängig von der Menge an Novolak (I); typischerweise soll bei erfindungsgemäßer Verwendung die Menge an Novolaken (I) im Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 25 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 7 bis 15 Gew.-% liegen. Eine besonders bevorzugte Einsatzmenge bei der erfindungsgemäßen Verwendung ist der Bereich von 8 bis 12 Gew.-%. Je nach Menge und Typ der Novolake (I) und der

Polyamide kann bei der erfindungsgemäßen Verwendung beispielsweise der Biege-E-Modul nach Konditionierung nach ISO 1110 überraschend stark, z.B. um 100 bis 400 %, erhöht sein.

Bevorzugt werden die Novolake (I) in Kombination mit

A) mindestens 35 Gew.-% (bezogen auf A) - C)) Polyamiden),

5 B) bis zu 60 Gew.-% (bezogen auf A) - C)) Glasfasern, Kohlenstofffasern, Glaskugeln und mineralischen Füllstoffen und anderen Füll-/Verstärkungstoffen,

sowie

10 C) Gleit- bzw. Entformungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Nukleierungsmitteln, Stabilisatoren, Antioxidantien sowie schlagzähmodifizierenden Kautschuken (Dien-, Olefin-, Acrylat-Kautschuke) in Mengen von bis zu 20 Gew.-% (bezogen auf A) - C)),

wobei sich die Prozentangaben von A) - C) zu 100 % ergänzen müssen, verwendet.

Besonders bevorzugt werden die Novolake (I) in Kombination mit

A') mindestens 40 Gew.-% (bezogen auf A') - D')) Polyamiden A),

15 B') bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, (bezogen auf A') - D')) an Verstärkungs-/Füllstoffen B),

C') 1 - 15 Gew.-%, insbesondere 3 - 12 Gew.-%, (bezogen auf A') - D') an (bevorzugt mit reaktiven Gruppen funktionalisierten) Dien-, Acrylat- oder Olefin-Kautschuken oder core/shell-gepfropften Profkautschuken

sowie

20 D') Gleit- bzw. Entformungsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, Stabilisatoren, Antioxidantien, Nukleierungsmitteln usw. in üblichen Mengen,

wobei die Prozentangaben A') - D') sich zu 100 % ergänzen sollen, verwendet.

Phenolharze sind prinzipiell schon als Additive für Polyamide beschrieben worden (s. beispielsweise

25 DOS 2 800 467, 2 810 549, DAS 1 148 739, US 4 845 162, WO 88/06169, JA 60/051 744, UDSSR 687 088 sowie V.N. Stepanov, A.V. Dolgov, A.A. Speranskii, Khim. Volokna 1977 (4), 31), wobei häufig (WO 88/06169, US 4 845 162, DOS 2 810 549, DOS 2 800 467) zwischen härtbaren (thermisch selbstvernetzenden) Harzen bzw. thermoplastischen Harzen (Novolaken) nicht unterschieden wird, d.h., beide als geeignet angeführt werden.

30 In WO 88/06169 wird angeführt, daß bestimmte Polyphenole die Wasseraufnahme von Polyamiden reduzieren. Als spezifische Beispiele für Polyphenole werden auch Phenolharze genannt, wobei sowohl selbsthärtende (Resole) als auch thermoplastische (Novolake) als geeignet bezeichnet werden.

Eigene Versuche ergaben, daß der Einsatz von Resolen unbeherrschbar schnell zu Vergelung/Vernetzung führt und technisch nicht brauchbar ist. WO 88/06169 gibt keinerlei Hinweis (auch 35 keinerlei Beispiele) darauf, daß durch Verwendung bestimmter Novolake mit besonderen Strukturmerkmalen und Anforderungen an die Glastemperatur nach Konditionierung hochsteife (und auch in ihrer Thermooxidationsbeständigkeit verbesserte) Polyamide resultieren. Novolake tauchen in keinem Beispiel der genannten Anmeldung auf; üblicherweise wird Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan) verwendet, welches, wie Vergleichsbeispiele im Beispieltail zeigen, eher etwas weichmachend wirkt. Desgleichen findet sich in WO 88/06169 auch nicht der geringste Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen Glastemperatur der 40 phenolischen Additive und Steifigkeitsniveau nach Konditionierung (bzw. auf eine Steifigkeitsverbesserung durch solche Zusätze).

Die erfindungsgemäße Verwendung ist daher überraschend und nicht aus dem Stand der Technik ableitbar.

Bei besonders bevorzugter Verwendung enthalten die resultierenden Polyamidformmassen neben den 45 Polyamiden, den Novolaken (und gegebenenfalls Füll- / Verstärkungstoffen) noch Schlagzähmodifikatoren, bevorzugt auf Basis von Dien-, Acrylat- und Olefinkautschuken, beispielsweise Polybutadien-kautschuke, Poly-n-butyl-acrylatkautschuke (beide gegebenenfalls als Kern-Schale-Elastomer mit thermoplastischer Schale mit Monomeren wie Acrylestern, Styrol, Acrylnitril wie Acrylsäure, Maleinanhydrid, Maleinhalbestern oder tertiär-Alkylestern von (Meth)acrylsäure als Haftgruppen zum Polyamid), EPDM-, EPM-Kautschuk 50 (gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid-funktionalisiert), Ethylen-Acrylester-(Meth)acrylsäure-bzw. Maleinsäureanhydrid-bzw. -Glycidylmethacrylat-Terpolymere und andere mehr. Diese Formmassen weisen bei kaum verringerter Steifigkeit/Festigkeit, insbesondere nach Konditionierung, hoher Fließfähigkeit und Beständigkeit gegen Thermooxidation noch deutlich verbesserte Zähigkeitswerte auf, wobei völlig überraschend der Abfall der Zähigkeitswerte bei Thermooxidation hier besonders stark verringert sein kann. 55 Insgesamt weisen insbesondere die bei besonders bevorzugter Verwendung resultierenden Formmassen ein besonders ausgewogenes Eigenschaftsprofil von gleichzeitig hoher Fließfähigkeit, Zähigkeit, Steifigkeit/Festigkeit nach Konditionierung, Beständigkeit gegen Thermooxidation sowie gegebenenfalls auch erhöhter UV-Beständigkeit (bessere Oberflächenqualität nach Bewitterung) auf. Auch die Wasserauf-

nahme kann bei erfindungsgemäßer Verwendung verringert sein. Häufig kann dann als weiterer, unerwarteter Vorteil aufgrund des sehr ausgewogenen Eigenschaftsprofils sogar auf eine Konditionierung verzichtet werden.

Bei gegebener chemischer Struktur und Menge der Novolake (I) hängt das Maß der Steifigkeitserhöhung nach Konditionierung im wesentlichen von der Glasatemperatur der Novolake (I) ab.

Die bei erfindungsgemäßer Verwendung erhaltenen Formmassen sind eine wertvolle Bereicherung des Standes der Technik. Insbesondere die bei gleichzeitiger Verwendung von Novolaken nach Formel (I) und Schlagzähmodifikatoren sich ergebenden ausgewogenen Eigenschaften der resultierenden Formmassen sind nicht aus dem Stand der Technik ableitbar. Die vorliegende Erfindung ist daher überraschend und unerwartet.

Die Formmassen der Erfindung werden durch Mischen der Komponenten, gegebenenfalls als Konzentrate, gegebenenfalls in mehreren Schritten, in der Schmelze, bevorzugt in Extrudern oder Knetern, hergestellt.

Die bei erfindungsgemäßer Verwendung entstehenden Formmassen mit ihrer einzigartigen Kombination von hoher Steifigkeit/Festigkeit nach Konditionierung und Beständigkeit gegen Thermooxidation lassen sich vorteilhaft zur Herstellung von Formteilen, z.B. durch Spritzguß oder Extrusion, einsetzen, insbesondere zur Herstellung solcher Teile, an die hohe Anforderungen bezüglich mechanischer Steifigkeit/Festigkeit und thermischer Belastbarkeit gestellt werden, z.B. Radkappen, Sitzschalen, Kühlerwasserkästen, Ansaugkrümmer, Pedale, Gehäuse von Elektrowerkzeugen und andere mehr. Diese Verwendung ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Bevorzugte Verwendung ist die Herstellung solcher Teile, die Temperaturen von 100 °C und mehr, bevorzugt 110 °C und mehr und insbesondere bevorzugt 120 °C und mehr, ausgesetzt sein können.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf einzuschränken. Insbesondere charakterisieren die Einzelbeispiele auch daraus zu bildende Bereiche bzw. Stoffgruppen.

Beispiele

Beispiele 1 + 2

93 Gew.-Teile eines glasfaserverstärkten PA 66 (32 % Glasgehalt) wurden mit je 7 Gew.-Teilen eines Phenol-Formaldehyd-Novolaks (Phenol: CH₂O = 1 : 0,78; T_g (DSC) = 61 °C) sowie eines p-Kresol-Novolaks (T_g (DSC) = 85 °C) über einen ZSK 53-Doppelwellenextruder compoundiert, zu Prüfkörpern verarbeitet und die mechanischen Eigenschaften geprüft (Tabelle 1). Die Formmassen enthielten 30 % Glasfasern.

Vergleichsbeispiele 1 - 3

In derselben Weise wurde dasselbe PA 66 mit 7 Gew.-Teilen PA 66 (η_{rel} (m-Kresol 25 °C, 1 %) = 3,0), 7 Gew.-Teilen Bisphenol A (BPA) und 7 Gew.-Teilen 1,1-Bis (4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC) compoundiert. (s. Tabelle 1)

Beispiele 3 + 4

In der für die Beispiele 1 + 2 beschriebenen Weise wurden PA 6 Compounds, enthaltend 30 Gew.-Teile Glasfasern, je 7 Gew.-Teile der beiden Novolake sowie ca. 5 Gew.-Teile eines Polybutadien-Kautschuks, hergestellt (s. Tabelle 2).

Vergleichsbeispiele 4 - 6

In der gleichen Weise wurden PA 6 Compounds ohne phenolisches Additiv bzw. je 7 Gew.-Teile der beiden Bisphenole enthaltend hergestellt (s. Tabelle 2).

Beispiele 5 + 6

76,3 Gew.-Teile eines mineralgefüllten PA 6 (40 % Füllstoffgehalt) wurden mit je 7 Gew.-Teilen eines Phenol-Formaldehyd-Novolaks (Phenol: CH₂O = 1 : 0,78; T_g (DSC) = 61 °C) bzw. eines p-Kresol-Novolaks (T_g (DSC) = 85 °C) sowie mit je 16,7 Gew.-Teilen PA 6 (η_{rel} = 3,5) über einen ZSK 53-Doppelwellenextruder compoundiert, zu Prüfkörpern verarbeitet und die mechanischen Eigenschaften geprüft (Tabelle 3). Die Formmassen enthielten 30 % Füllstoff.

Vergleichsbeispiele 7 - 9

In derselben Weise wurde dasselbe PA 6 mit 23,7 Gew.-Teilen PA 6 (η_{rel} (m-Kresol 25° C, 1 %) = 3,5), 16,7 Gew.-Teilen PA 6 und 7 Gew.-Teilen Bishenol A sowie mit 16,7 Gew.-Teilen PA 6 und 7 Gew.-Teilen 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan compoundiert (s. Tabelle 3)

Beispiele 7 - 10

Die Proben der Beispiele 1 - 4 wurden einer Heißluftalterung (140° C, 3 Wochen) unterworfen und das Fortschreiten der Schädigung durch Messung der Schlagzähigkeit (Izod a_n , 23° C) verfolgt (Tabelle 4).

Vergleichsbeispiele 10 - 15

In derselben Weise wurden die Vergleichsproben 1 - 6 thermisch gealtert (Tabelle 4).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Beispiel Additiv Aschegehalt	x	1 Phenol-Novolak 30,6	2 p-Kresol-Novolak 30,4	Vgl. 1 - 29,9	Vgl. 2 Bisphenol A 30,3	Vgl. 3 Bisphenol TMC 30,5
Krist.-Temp.	°C	231	231	234	227	229
Krist.-Wärme	J/g	32	35	37	36	33
Fließspirale (290°C / 80 bar)	cm	78	72	59	79	83
Wasseraufnahme nach ISO 1110	x	1,3	1,1	1,7	1,4	1,3
nach Sättigung	x	3,9	4,0	5,3	3,9	4,0
		sprf. kond. ¹⁾	sprf. kond. ¹⁾	sprf. kond. ¹⁾	sprf. kond. ¹⁾	sprf. kond. ¹⁾
Reißfestigkeit	MPa	181	136	161	172	177
Reißdehnung	x	3	4	5	4	3
Zug-E-Modul	MPa	10100	8700	8900	10100	9800
Biegesp. 3,5 x	MPa	263	199	224	252	256
Biegefestigkeit	MPa	272	219	254	267	267
Randfaserdehnung	x	4	5	5	4	4
Biege E-Modul	MPa	8700	7500	7600	8700	8500
IZOD an 23°C	KJ/m²	36	44	56	38	34
-30°C	KJ/m²	32	36	44	32	32
IZOD ak 23°C	KJ/m²	7	8	8	8	7
HDT Meth. A	°C	223	233	232	223	214

1) ISO 1110; 70°C, 62 x r.F.; Lagerung bis zur Gewichtskonstanz

Tabelle 2

Beispiel Additiv Aschegehalt	X	3 Phenol-Novolak 30,2	4 Kresol-Novolak 30,2	Vgl. 4 30,2	Vgl. 5 Bisphenol A 30,2	Vgl. 6 Bisphenol TMC 30,4
Krist.-Temp.	°C	188	189	192	185	186
Krist.-Wärme	J/g	33	32	37	33	33
Krist.-Zeit	min	3,6	3,5	2,4	6,5	5,5
isotherm 200°C						
Fließspirale						
(270°C / 80 bar) cm		60	59	48	63	61
Wasseraufnahme						
nach ISO 1110	X	1,3	1,3	1,7	1,3	1,2
nach Sättigung	X	4,4	4,7	5,4	4,3	4,6
		sprf. kond. 1)	sprf. kond. 1)	sprf. kond. 1)	sprf. kond. 1)	sprf. kond. 1)
Reißfestigkeit	MPa	171	167	153	162	168
Reißdehnung	X	4	4	5	4	4
Zug-E-Modul	MPa	9900	9600	9200	9900	9700
		7600	7800	5300	5200	7100
Biegesp. 3,5 X	MPa	240	236	207	224	235
Biegefestigkeit	MPa	257	255	231	242	253
Randfaserdehnung	X	4	4	5	4	4
Biege E-Modul	MPa	8300	8200	7400	8000	8100
		6600	6900	4600	4600	6200
IZOD an 23°C	KJ/m²	65	67	71	67	64
-30°C	KJ/m²	49	54	65	51	54
IZOD ak 23°C	KJ/m²	13	13	16	14	13
		15	15	23	20	15
HDT Meth. A	°C	177	183	193	178	178
		--	--	--	--	--

1) Konditionierung s. Tabelle 1

Tabelle 3

Beispiel Additiv Aschegehalt	x	5 Phenol-Novolak 30,4	6 Kresol-Novolak 29,7	Vgl. 7 29,9	Vgl. 8 Bisphenol A 29,9	Vgl. 9 Bisphenol THC 30,0
Krist.-Temp.	°C	187	187	190	184	185
Krist.-Wärme	J/g	41	38	40	39	37
Krist.-Zeit	min	4,1	4,6	3,0	10	10
isotherm 200°C						
Fließspirale						
(270°C / 80 bar)	cm	43	45	36	48	49
Wasseraufnahme						
nach ISO 1110	x	2,0	1,8	2,3	1,8	1,8
nach Sättigung	x	5,2	5,2	6,4	4,7	5,0
		sprf. kond. 1)	sprf. kond. 1)	sprf. kond. 1)	sprf. kond. 1)	sprf. kond. 1)
Reißfestigkeit	MPa	93	92	81	81	88
Reißdehnung	x	51	57	50	46	53
Zug-E-Modul	MPa	3	3	20	5	2
		58	56	75	80	43
		5500	5300	1700	5500	5500
Biegesp. 3,5 x	MPa	133	131	118	117	135
Biegefestigkeit	MPa	143	141	129	125	144
Randfaserdehnung	x	5	5	6	5	5
Biege E-Modul	MPa	8	7	8	8	7
		4700	4600	1400	4300	4800
IZOD an 23°C	KJ/m²	50	50	120	60	30
-30°C	KJ/m²	39	36	54	33	27
IZOD ak 23°C	KJ/m²	6	5	7	6	6
		9	8	16	13	8
HDT Meth. A	°C	60	61	67	57	61
		--	--	--	--	--

1) Konditionierungs s. Tabelle 1

Tabelle 4

5

a_n -Werte (23°C in $[\text{KJ m}^{-2}]$) nach t [Tagen]

Bei-
spiel

$t =$

0

7

14

21 Tage

10

1

36

33

30

30

2

38

37

31

28

Vgl. 1

56

25

26

26

15

Vgl. 2

38

21

19

19

Vgl. 3

34

22

21

20

3

65

64

64

54

20

4

67

63

64

54

Vgl. 4

71

40

32

34

Vgl. 5

67

30

28

22

Vgl. 6

64

27

26

23

25

Vergleichsbeispiele 16 - 23

In prinzipiell derselben Weise wie für die Beispiele 1 bis 2 beschrieben wurden PA-Compounds ohne Bisphenol bzw. mit je 10 Gew.-% (bezogen auf PA) Bisphenol A bzw. zweier sehr niedermolekularer Novolake (Typ 1: Phenol : $\text{CH}_2\text{O} = 1 : 0,54$; Typ 2: Phenol = $\text{CH}_2\text{O} = 1 : 0,53$; berechnet aus Zusammensetzung; klebrige Feststoffe = $T_G < 25^{\circ}\text{C}$ (geschätzt); t in Formel (I) = 0 bis 1) hergestellt. Die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen sind in den Tabellen 5 + 6 zusammengestellt.

Tabelle 5 PA-Compound¹⁾

Beispiel Bisphenol A Novolak	x x	Vgl. 16 ²⁾		Vgl. 17		Vgl. 18		Vgl. 19	
		Spr.f.	Kond.	Spr.f.	Kond. ³⁾	Spr.f.	Kond. ³⁾	Spr.f.	Kond. ³⁾
Aschegehalt	x	30,0	--	28,0	--	28,9	--	31,5	--
Fließspirale (260°C / 105 bar) cm		49,0	--	55,0	--	56,0	--	54,0	--
Reißfestigkeit MPa		180,0	110,0	190,0	91,0	169,0	89,0	174,0	91,0
Reißdehnung x		3,0	6,0	2,3	8,3	2,7	8,3	3,3	8,2
Zug-E-Modul MPa		10000,0	6200,0	10088,0	4875,0	10207,0	4947,0	10374,0	4983,0
Biegefestigkeit MPa		290,0	150,0	239,0	139,0	240,0	135,0	248,0	137,0
Randfaserdehnung x		4,0	6,0	4,4	7,0	4,6	7,0	4,6	7,0
Biege E-Modul MPa		8000,0	5500,0	7006,0	3823,0	7142,0	3752,0	7464,0	3835,0
IZOD KSZ RT J/m ²		150,0	200,0	114,0	152,0	108,0	172,0	116,0	192,0
-30°C J/m ²		100,0	100,0	89,0	87,0	87,0	81,0	91,0	93,0
HDT A °C		200,0	--	195,0	--	196,0	--	191,0	--
Wasseraufnahme 48h/70 C x		5,9	--	4,2	--	4,9	--	4,3	--

1) PA 6 (η_{rel} = 2,9), 30 Gew.-% Glasfasern

2) Vergleich nicht extrudiert

3) 40°C, 95 x r.F.; Zeit bis zum Erreichen von 2,5 x H₂O-Gehalt

Tabelle 6 PA-Compound¹⁾

Beispiel Bisphenol A Novolak	x x	Vgl. 20		Vgl. 21		Vgl. 22		Vgl. 23	
		Spr.f.	Kond.	Spr.f.	Kond. 2)	Spr.f.	Kond. 2)	Spr.f.	Kond. 2)
Aschegehalt	x	28,6	--	29,6	--	33,1	--	27,7	--
Fließspirale (260°C / 105 bar) cm		50,0	--	57,0	--	58,0	--	65,0	--
Reißfestigkeit MPa		129,0	78,0	149,0	80,0	152,0	85,0	140,0	78,0
Reißdehnung x		4,2	15,5	3,4	11,4	4,1	12,2	3,8	12,9
Zug-E-Modul MPa		8049,0	4155,0	9499,0	4090,0	10263,0	4453,0	8639,0	3884,0
Biegefestigkeit MPa		203,0	112,0	221,0	128,0	229,0	119,0	208,0	109,0
Randfaserdehnung x		5,3	7,1	4,7	6,9	5,2	6,9	5,4	7,1
Biege E-Modul MPa		6176,0	3381,0	6732,0	3776,0	7128,0	3576,0	6126,0	3047,0
IZOD KSZ RT J/m ²		130,0	232,0	129,0	203,0	121,0	230,0	120,0	197,0
-30°C J/m ²		83,0	85,0	94,0	92,0	101,0	102,0	91,0	84,0
HDT A °C		196,0	--	184,0	--	176,0	--	184,0	--
Wasseraufnahme 48h/70 °C x		6,1	--	4,4	--	3,5	--	4,2	--

1) PA 6 ($\eta_{rel} = 2,9$), 30 Gew.-% Glasfasern, 5 % Polybutadien-Kern-Schale-Elastomer
 2) Konditionierung s. Tabelle 5

Beispiele 11 bis 13 und Vergleichsbeispiel 24

Polyamid 6 ($\eta_{rel} = 3,0$) wurde mit 5, 10 und 20 Gew.-% des in Beispiel 1 benutzten Novolaks compoundingiert (ZSK 30, 12 kg/h; 260 bis 265 °C).

Die mechanischen Eigenschaften spritzfrisch und konditioniert sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Beispiele 14 bis 16 und Vergleichsbeispiel 25

In derselben Weise wurde PA 6 ($\eta_{rel} = 3,5$) (270 bis 277 °C) verwendet (Tabelle 8).

Beispiele 17 bis 19 und Vergleichsbeispiel 26

In derselben Weise wurde PA 6 ($\eta_{rel} \approx 4$) (267 bis 291 °C) verwendet (Tabelle 9).

Tabelle 7

Beispiel	Vgl. 24	11	12	13
PA 6 [%]	100	95	90	80
Novolak [%]	-	5	10	20
Eigenschaften				
[Einheit]				
Streckspannung [MPa]				
spritzfrisch	78,6	87,6	-	-
konditioniert (1)	47,4	52,2	57,5	-
Biegespannung 3,5 [MPa]				
sprfr.	91	105	111	118
kond.	28,2	40,0	59,5	110,2
Biegefestigkeit [MPa]				
sprfr.	107	123	131	136
kond.	37,8	49,9	70,3	122,3
Streckdehnung [%]				
sprfr.	4,05	4,24	-	-
kond.	23,62	20,70	16,50	-
Reißdehnung [%]				
sprfr.	40	16	3	2,4
kond.	249	261	199	3,2

Tabelle 7 (Fortsetzung)

5	Beispiel	Vgl. 24	11	12	13
	PA 6 [%]	100	95	90	80
10	Novolak [%]	-	5	10	20
<hr/>					
	Eigenschaften				
	[Einheit]				
15	Randfaserdehnung [%]				
	sprfr.	5,5	5,5	5,4	4,6
20	kond.	9,33	9,26	7,95	5,67
	Zug-E-Modul [MPa]				
25	sprfr.	3030	3200	3380	3530
	kond.	978	1371	1997	3442
	Biege-E-Modul [MPa]				
30	sprfr.	2680	3040	3170	3340
	kond.	909	1256	1856	3352
35	Izod a_n [kJ m ⁻²]				
	sprfr.	1*88,	6*96,	30,9	28,5
		9*ng ²)	4*ng		
40	kond.	ng	ng	6*ng,	28,9
				2*88,7	
	Izod a_k [kJ m ⁻²]				
45	sprfr.	6,9	6,1	5,7	4,7
	kond.	31,4	15,0	7,0	4,9

50

55

Tabelle 7 (Fortsetzung)

5	Beispiel	Vgl. 24	11	12	13
	PA 6 [%]	100	95	90	80
10	Novolak [%]	-	5	10	20
<hr/>					
	Eigenschaften				
	[Einheit]				
15					
	HDT-A [°C] ³⁾	51	54	53	58
	HDT-C [°C] ³⁾	43	46	46	51
20					
	Wasseraufnahme [%]				
	(60°C, Wasserlagerung)				
25					
	0,5 d	3,4	2,6	1,9	1,2
	1 d	6,2	4,5	3,3	2,0
	2 d	8,2	6,1	4,5	2,7
30	3 d	8,6	7,0	5,3	2,7
	6 d	8,8	7,6	6,4	4,4
	9 d	8,8	7,5	6,5	4,6
35	16 d	8,6	7,5	6,3	4,9
	24 d	8,5	7,4	6,2	4,8

- 40
- 1) Konditioniert nach ISO 1110; s. Tabelle 1
- 2) ng = nicht gebrochen
- 3) nur spritzfrisch bestimmt
- 45
- 50
- 55

Tabelle 8

5	Beispiel	Vgl. 25	14	15	16
	PA 6 [%]	100	95	90	80
10	Novolak [%]	-	5	10	20
<hr/>					
	Eigenschaften				
	[Einheit]				
15	Streckspannung [MPa]				
	sprfr.	90,2	94,5	97,2	-
20	kond. 1)	50,4	54,1	59,0	88,3
	Reißfestigkeit [MPa]				
25	sprfr.	50,5	53,7	78,5	76,0
	kond.	39,4	58,7	43,3	86,5
	Biegespannung 3,5 [MPa]				
30	sprfr.	102	107	106	109
	kond.	34,5	47,2	67,5	117,2
35	Biegefestigkeit [MPa]				
	sprfr.	117	126	129	129
	kond.	44,6	56,8	77,6	128,6
40	Streckdehnung [%]				
	sprfr.	3,80	4,17	4,10	-
45	kond.	21,7	19,2	5,25	3,48
	Reißdehnung [%]				
	sprfr.	29	14	7	2,0
50	kond.	173	259	252	3,4

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Beispiel	Vgl. 25	14	15	16
PA 6 [%]	100	95	90	80
Novolak [%]	-	5	10	20

Eigenschaften
[Einheit]

Randfaserdehnung [%]

sprfr.	5,3	5,4	5,6	5,1
kond.	9,2	8,8	7,4	5,5

Zug-E-Modul [MPa]

sprfr.	3550	3470	3540	3540
kond.	1342	1671	2264	3659

Biege-E-Modul [MPa]

sprfr.	3080	3180	3120	3140
kond.	1108	1497	2139	3582

Izod a_n [kJ m⁻²]

sprfr.	3*64, 7*ng ²)	166	73	23
kond.	ng	ng	ng	25,8

Izod a_k [kJ m⁻²]

sprfr.	6,9	6,3	5,6	4,4
kond.	24,6	12,1	6,5	4,1

Tabelle 8 (Fortsetzung)

5	Beispiel	Vgl. 25	14	15	16
	PA 6 [%]	100	95	90	80
10	Novolak [%]	-	5	10	20
<hr/>					
	Eigenschaften				
15	[Einheit]				
	HDT-A [°C] ³⁾	58	57	58	60
20	HDT-C [°C] ³⁾	44	48	50	53
	Wasseraufnahme [%]				
	(60°C, Wasserlagerung)				
25	0,5 d	3,5	2,7	2,0	1,1
	1 d	6,2	4,5	3,3	1,9
30	2 d	8,0	6,0	4,4	2,6
	3 d	8,7	6,9	5,3	3,1
	6 d	8,9	7,6	6,4	4,2
	9 d	8,9	7,6	6,5	4,6
35	16 d	9,0	7,6	6,4	4,7
	24 d	8,9	7,4	6,2	4,6

- 40 1) Legende s. Tabelle 7
 2) s.o.
 3) s.o.

Tabelle 9

5	Beispiel	Vgl. 26	17	18	19
	PA 6 [%]	100	95	90	80
10	Novolak [%]	-	5	10	20
<hr/>					
	Eigenschaften				
	[Einheit]				
15	Streckspannung [MPa]				
	sprfr.	81,0	86,9	94,9	-
20	kond. 1)	45,5	48,8	55,0	85,6
	Reißfestigkeit [MPa]				
25	sprfr.	57,3	49,0	54,6	86,5
	kond.	63,9	69,1	42,2	43,0
	Biegespannung 3,5 [MPa]				
30	sprfr.	91	97	106	115
	kond.	27,6	38,5	61,5	108,3
35	Biegefestigkeit [MPa]				
	sprfr.	107	117	127	142
	kond.	37,4	48,0	71,4	119,6
40	Streckdehnung [%]				
	sprfr.	4,00	4,06	4,21	-
	kond.	24,1	21,7	16,1	3,84
45	Reißdehnung [%]				
	sprfr.	50	35	19	5,6
50	kond.	234	252	265	20,3

Tabelle 9 (Fortsetzung)

5	Beispiel	Vgl. 26	17	18	19
	PA 6 [%]	100	95	90	80
10	Novolak [%]	-	5	10	20
<hr/>					
	Eigenschaften				
15	[Einheit]				
	Randfaserdehnung [%]				
	sprfr.	5,5	5,5	5,5	5,6
20	kond.	9,2	9,2	7,6	5,7
	Zug-E-Modul [MPa]				
25	sprfr.	3000	3150	3370	3550
	kond.	932	1224	1869	3435
	Biege-E-Modul [MPa]				
30	sprfr.	2670	2810	3020	3240
	kond.	855	1195	1968	3308
35	Izod a_n [kJ m ⁻²]				
	sprfr.	1*126, 9*ng ²⁾	3*143, 7*ng	188	42
40	kond.	ng	ng	ng	47,5
	Izod a_k [kJ m ⁻²]				
45	sprfr.	8,0	6,9	5,6	4,9
	kond.	37,8	19,2	7,9	4,1

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Beispiel	Vgl. 26	17	18	19
----------	---------	----	----	----

PA 6 [%]	100	95	90	80
----------	-----	----	----	----

Novolak [%]	-	5	10	20
-------------	---	---	----	----

Eigenschaften

[Einheit]

HDT-A [$^{\circ}\text{C}$] ³⁾	51	54	56	57
--	----	----	----	----

HDT-C [$^{\circ}\text{C}$] ³⁾	44	48	51	52
--	----	----	----	----

Wasseraufnahme [%](60 $^{\circ}\text{C}$, Wasserlagerung)

0,5 d	3,6	2,9	2,1	1,2
-------	-----	-----	-----	-----

1 d	6,4	4,9	3,6	2,0
-----	-----	-----	-----	-----

2 d	8,3	6,5	4,7	2,7
-----	-----	-----	-----	-----

3 d	8,9	7,5	5,6	3,3
-----	-----	-----	-----	-----

6 d	9,0	8,0	6,7	4,5
-----	-----	-----	-----	-----

9 d	9,1	8,0	6,7	4,7
-----	-----	-----	-----	-----

16 d	9,0	7,9	6,6	4,9
------	-----	-----	-----	-----

24 d	9,0	7,8	6,5	4,8
------	-----	-----	-----	-----

1) **Legende s. Tabelle 1**

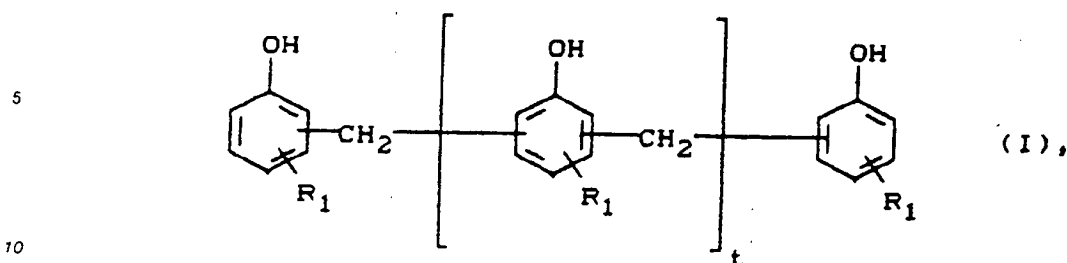
2) s.o.

3) s.o.

Wie die Beispiele klar aufzeigen, bewirken allein die erfindungsgemäß zu verwendenden Novolake mit bestimmter Mindesthöhe der Glasstemperatur eine erhöhte Steifigkeit und Festigkeit nach Konditionierung und erhöhte Beständigkeit gegen Thermooxidation. Weiterhin zeigen die Beispiele, daß bei Anwesenheit eines Elastomermodifikators die erfindungsgemäßen Formmassen ein besonders ausgewogenes Eigenschaftsprofil besitzen.

Patentansprüche

1. Verwendung thermoplastischer Phenol-Formaldehydharze (Novolake) der Struktur (I)



wobei

15 R_1 Wasserstoff oder C_{1-5} -Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder CH_3 , ganz besonders bevorzugt Wasserstoff,

t eine ganze Zahl von (im Schnitt) mindestens 2 bis ca. 15
bedeuten, wobei die Glasstemperatur der Novolake (I) nicht kleiner als ca. $50^\circ C$ sein sollen, zur
Herstellung von Polyamidformmassen mit erhöhter Steifigkeit und/oder Festigkeit nach Konditionierung
und erhöhter Beständigkeit gegen Thermooxidation, wobei der Biege-E-Modul bei Einsatz von 10 Gew.-
20 % Novolak (I) bei einer Konditionierung nach ISO 1110 einen um mindestens 10 % erhöhten Wert
gegenüber einem novolakfreien Polyamid aufweisen soll.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 30 Gew.-% der Novolake (I),
25 bezogen auf resultierendes Polyamid, bevorzugt > 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 15
Gew.-% und insbesondere bevorzugt 8 bis 12 Gew.-%, verwendet werden zur Herstellung von
Polyamidformmassen mit erhöhter Steifigkeit nach Konditionierung.
3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Novolake (I)
30 als Phenole beispielsweise und bevorzugt Phenol, o-, m- und p-Kresol sowie p-Phenylphenol eingesetzt
werden, wobei Phenol und p-Methylphenol besonders bevorzugt sind.
4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Novolake (I) bevorzugt
Glasstemperaturen (nach DSC) von mindestens $55^\circ C$ und insbesondere bevorzugt von mindestens
35 $60^\circ C$, aufweisen sollen.
5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamide bevorzugt PA6, 66,
610, 69, 11, 12, 1212, 6/66-Copolyamide und Copolyamide auf Basis PA6 oder 66 und besonders
bevorzugt PA6, 66 sowie Mischungen von oder Copolyamide auf Basis PA6 bzw. 66 eingesetzt werden.
- 40 6. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich als Füll-
Verstärkungsstoffe faserige (Glas-, Kohlenstoffasern) Verstärkungsstoffe und mineralische Füllstoffe
(beispielsweise Talkum, Glimmer, Kaolin, Wollastonit, Quarz, Dolomit u.a.m.) eingesetzt werden.
- 45 7. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoffe UV-Stabilisatoren,
Antioxidantien, Pigmente, Farbstoffe, Nukleierungsmittel, Kristallisationsbeschleuniger bzw. Verzögerer,
Fließhilfsmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammschutzmittel (mit Ausnahme von Phosphorylnitrid
bzw. seinen Vorstufen und Alkali- bzw. Ammoniumphosphaten) sowie Kautschuke bzw. kautschukartige
Polymere (Schlagzähmodifikatoren), bevorzugt auf Polydien-, Polyacrylat- und Polyolefinbasis, einge-
50 setzt werden.
8. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bevorzugt die Novolake (I) in
Kombination mit
A) mindestens 35 Gew.-% (bezogen auf A) - C)) an Polyamiden nach Anspruch 5,
B) bis zu 60 Gew.-%, (bezogen auf A) - C)) aus Glasfasern, Kohlenstofffasern, Glaskugeln und
55 mineralischen Füllstoffen und anderen Füll-/Verstärkungsstoffen,
sowie
C) Gleit- bzw. Entformungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Nukleierungsmitteln, Stabilisatoren, Anti-

oxidantien sowie schlagzähmodifizierenden Kautschuken (Dien-, Olefin-, Acrylat-Kautschuke) in Mengen von bis zu 20 Gew.-% (bezogen auf A) - C)) nach Anspruch 7

und besonders bevorzugt in Kombination mit

A') mindestens 40 Gew.-% (bezogen auf A') - D')) Polyamiden A),

B') bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, (bezogen auf A') - D')) an Verstärkungs-/Füllstoffen B),

C') 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 bis 12 Gew.-%, (bezogen auf A') - D')) an (bevorzugt funktionalisierten) Dien-, Acrylat- oder Olefin-Kautschuken

sowie

D') Gleit- bzw. Entformungsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, Stabilisatoren, Antioxidantien, Nukleierungsmitteln usw. nach Anspruch 7 in üblichen Mengen,

wobei die Prozentangaben aller Komponenten sich jeweils zu 100 % ergänzen sollen,

eingesetzt werden.

9. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten in der Schmelze, in einem oder mehreren Schritten, als reine Stoffe oder als Konzentrate, miteinander vermischt werden.

10. Verwendung der Formmassen mit gleichzeitig erhöhter Steifigkeit / Festigkeit nach Konditionierung und erhöhter Beständigkeit gegen thermooxidativen Angriff nach Ansprüchen 1-9 zur Herstellung von Formteilen, insbesondere solcher Formteile, an die hohe Anforderungen bzgl. mechanischer Festigkeit / Steifigkeit und thermischer Belastbarkeit gestellt werden, insbesondere zur Herstellung solcher Teile, die Temperaturen von 100 °C und mehr, bevorzugt 110 °C und mehr und insbesondere bevorzugt 120 °C und mehr, ausgesetzt sein können.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 3810

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 9, Nr. 184 (C-294), 30. Juli 1985; & JP-A-60 051 744 (DAIWA K.K.) 23-03-1985 - - -	1-10	C 08 L 77/00 // (C 08 L 77/00 C 08 L 61:06)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 9, Nr. 184 (C-294), 30. Juli 1985; & JP-A-60 051 745 (DAIWA K.K.) 23-03-1985 - - -	1-10	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 1, Nr. 27 (C-008), 28. März 1978; & JP-A-51 142 099 (TERADA BOSEKI) 07-12-1976 - - -	1-10	
Y	DATABASE WPIL/DERWENT, Accession Nr. 81-07322D [05], Derwent Publications Ltd, London, GB; & SU-A-737 413 (LENINGRAD LENSOVET) - - -	1-10	
Y	DATABASE WPIL/DERWENT, Accession Nr. 88-255713 [36], Derwent Publications Ltd, London, GB; & SU-A-1 375 632 (TEXTILE EQUIP. RES.) - - -	1-10	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 90, Nr. 12, 19. März 1979, Seite 54, Zusammenfassung Nr. 88626a, Columbus, Ohio, US; V.N. STEPANOV et al.: "Properties of polycapraamide fibers modified with phenol-formaldehyde Novolak oligomer", & KHIM. VOLOKNA 1978, (6), 51-3 - - -	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 12, Nr. 96 (C-484), 29. März 1988; & JP-A-62 227 939 (UBE IND.) 06-10-1987 - - - - -	1-10	C 08 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 26 November 91	Prüfer LEROY ALAIN
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			